

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002053611
PUBLICATION DATE : 19-02-02

APPLICATION DATE : 09-08-00
APPLICATION NUMBER : 2000247927

APPLICANT : TOSOH CORP;

INVENTOR : SATO MORIHIKO;

INT.CL. : C08F 4/70 C08F 10/00

TITLE : CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION AND METHOD OF PRODUCING OLEFIN POLYMER

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To produce olefin polymer that is copolymerizable with a polar monomer and less chain-branched with high activity.

SOLUTION: An olefin is polymerized by using a catalyst for olefin polymerization that comprises [c] the compound that is prepared by intercalating bisimide bearing a transition metal selected from Group 8, Group 9 and Group 10 [b] into ion-exchanging laminar compound [a] through the ion-exchange reactions, and when necessary, [d] organoaluminum compound.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-53611

(P2002-53611A)

(43) 公開日 平成14年2月19日 (2002. 2. 19)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

データベース(参考)

C 0 8 F 4/70
10/00

C 0 8 F 4/70
10/00

4 J 0 2 8

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-247927(P2000-247927)

(22) 出願日 平成12年8月9日(2000. 8. 9)

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 池田 隆治

三重県四日市市別名3丁目4-1

(72) 発明者 矢野 明広

三重県四日市市別名6丁目7-8

(72) 発明者 佐藤 守彦

三重県四日市市三滝台3-10-12

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用触媒およびそれを用いたオレフィン重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 極性モノマーとの共重合が可能であり、活性が高く、分岐の少ないオレフィン重合体を製造する。

【解決手段】 イオン交換反応により、周期表8族、9族および10族から選ばれる遷移金属を含有するビスイミド化合物「b」がイオン交換性層状化合物「a」にインターカレーションしてなる化合物「c」、および必要に応じて有機アルミニウム化合物「d」からなるオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンを重合する。

【特許請求の範囲】

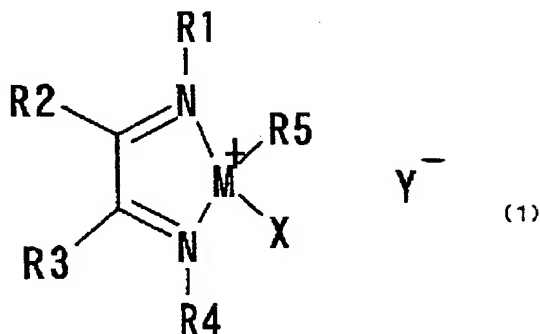
【請求項1】イオン交換反応により、周期表8族、9族および10族から選ばれる遷移金属を含有するビスイミド化合物〔b〕がイオン交換性層状化合物〔a〕にインターカレーションしてなる化合物〔c〕を用いるオレフィン重合用触媒。

【請求項2】イオン交換反応により、周期表8族、9族および10族から選ばれる遷移金属を含有するビスイミド化合物〔b〕がイオン交換性層状化合物〔a〕にインターカレーションしてなる化合物〔c〕および有機アルミニウム化合物〔d〕からなるオレフィン重合用触媒。

【請求項3】イオン交換性層状化合物〔a〕が、粘土鉱物であることを特徴とする請求項1～2に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項4】周期表8族、9族および10族から選ばれる遷移金属を含有するビスイミド化合物〔b〕が、下記一般式(1)。

【化1】



〔式中、Mは周期表8族、9族および10族から選ばれる遷移金属であり、R1、R4は各々独立して水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールアルキル基または炭素数6～20のアルキルアリール基であり、R2、R3は各々独立して水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールアルキル基または炭素数6～20のアルキルアリール基であり、またそれらが互いに結合して環を形成していても良く、R5はハロゲン原子、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールアルキル基または炭素数6～20のアルキルアリール基であり、XはMに配位可能な分子であり、Yは任意のアニオンである。〕であることを特徴とする請求項1～3に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項5】イオン交換性層状化合物〔a〕に、周期表8族、9族および10族から選ばれる遷移金属を含有するビスイミド化合物〔b〕をイオン交換反応によりインターカレーションする方法において、イオン交換反応を水を含む溶媒を用いて行うことを特徴とするオレフィン重合用触媒の製造方法。

【請求項6】請求項1～4に記載のオレフィン重合用触媒の存在下、オレフィンもしくは、オレフィンと極性モノマーとを溶液状態、懸濁状態または気相状態で、-100～300℃の温度下で、重合または共重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、イオン交換反応により、周期表8族、9族および10族から選ばれる遷移金属を含有するビスイミド化合物〔b〕がイオン交換性層状化合物〔a〕にインターカレーションしてなる化合物〔c〕、および必要に応じて有機アルミニウム化合物〔d〕からなることを特徴とするオレフィン重合用触媒およびそれを用いたオレフィン重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】オレフィン重合用触媒として、チーグラ-ナック触媒が広く工業的に使われ、また、近年ではメタロセン化合物を用いた触媒の開発が進んでいる。

【0003】しかし、どちらの触媒系もエチレンや α -オレフィンに対して高い重合活性を示すものの、芳香族ビニル化合物や極性モノマーに対しては重合活性を示さず、これらの触媒を用いてエチレン/芳香族ビニル化合物共重合体やエチレン/極性モノマー共重合体を得ることはできなかった。

【0004】一方、拘束幾何触媒と呼ばれるオレフィン重合用触媒は、エチレンと芳香族ビニル化合物との共重合が可能であることが開示されている(特開平3-163088号)。しかし、この触媒も極性モノマーに対しては重合活性を示さなかった。

【0005】近年、Brookhart錯体と呼ばれるビスイミド型錯体を用いてのオレフィンの重合およびオレフィンと極性モノマーとの共重合方法が開示されている(WO96/23010号)。しかし、この触媒は重合活性が低いうえ、ポリマーには多数の分岐が発生し、分岐構造を制御しにくいという問題を抱えている。

【0006】また、有機-無機ナノコンポジット化合物を合成する目的で、粘土にBrookhart錯体を接触させてエチレン重合を行う試みがなされている(Chem. Commun., 1999, 2179-2180)。しかし、粘土と錯体との相互作用が明確にされていない上に、錯体当たりの重合活性の低さや得られるナノコンポジットのポリマー成分中における分岐の多さは均一系触媒の時と何ら変わっていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来技術の問題点を解決するためになされたものであり、極性モノマーとの共重合が可能であるにもかかわらず、活性が高く、分岐も少ないオレフィン重合体の製造を可能にする触媒を提供するとともに、その触媒を用い

たオレフィン重合体の製造方法を提供することを目的とするものである。

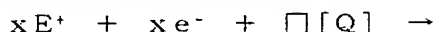
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の目的に対して鋭意検討した結果、見出されたものである。

【0009】すなわち、本発明は、イオン交換反応により、周期表8族、9族および10族から選ばれる遷移金属を含有するビスイミド化合物〔b〕がイオン交換性層状化合物〔a〕にインターカレーションしてなる化合物〔c〕、および必要に応じて有機アルミニウム化合物〔d〕からなることを特徴とするオレフィン重合用触媒を提供するものである。さらに本発明は、このオレフィン重合用触媒を用いたオレフィン重合体の製造方法を提供するものである。

【0010】本発明におけるイオン交換性層状化合物〔a〕とは、二元的に強く結合した原子が板状の層を作り、この層が積み重なって結晶となっている化合物のうち、層間にイオン交換可能なイオンを持つ化合物の総称である。イオン交換性層状化合物〔a〕としては具体的に粘土鉱物、電子移動を伴うトポクティックな還元反応生成物、チタン酸塩、タングステン酸塩、ウラン酸塩、リン酸塩、バナジン酸塩、モリブデン酸塩、ニオブ酸塩等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0011】ここで、粘土鉱物とはケイ酸塩を主成分とする微粒子であり、一般にはケイ素原子に酸素原子が配位してできる四面体と、アルミニウムまたはマグネシウム等の原子に酸素または水酸化物イオンが配位してできる八面体とから構成される無機高分子化合物である。各



〔式中、〔Q〕はホスト化合物であり、 \square は〔Q〕中の空の格子サイトであり、 e^- は電子であり、 x は還元量であり、 E^+ は1価のゲストカチオンである。〕で例示される反応により得られる化合物である。

【0014】この反応において E^+ および e^- を含む還元試薬として、 n -ブチルリチウム、ナフタレンリチウム、ナフタレンナトリウム、ベンゾフェノンリチウム、ベンゾフェノンナトリウム、沃化リチウム、亜二チオン酸ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、硫化ナトリウムを例示することができ、0.001~10mol/lの濃度で、ホスト化合物1molに対して0.001~20mol用いることができる。反応温度は特に限定されないが、-100~200℃を用いることができ、反応時間に関しても特に限定はないが、1分~60日を用いることができる。

【0015】ここで、〔Q〕としては、二硫化チタン、二硫化ジルコニウム、二硫化ハフニウム、二硫化バナジウム、二硫化ニオブ、二硫化タンタル、二硫化クロム、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、二硫化レニウム、二硫化白金、二硫化スズ、二硫化鉛、二セレン化チ

四面体の3個の酸素原子は隣り合った四面体の酸素原子と共有することによって二次元的な六角形の四面体シートを形成している。また、八面体の各頂点の陰イオンは隣り合った八面体と結合し、二次元の八面体シートを形成する。粘土鉱物は、この四面体シートと八面体シートが1:1もしくは2:1の割合で構成される層が積み重なった構造をしている。粘土鉱物中には四面体シートにおけるケイ素がアルミニウムに、または八面体シートにおけるアルミニウムがマグネシウムに、あるいはマグネシウムがリチウムに同形置換されたものがある。このような粘土鉱物は層内の正電荷が不足するため、負電荷を帯びる。この負電荷を補償するため、層間にカチオンを有するが、この層間カチオンは他のカチオンとイオン交換が可能である。

【0012】粘土鉱物として、具体的にはモンモリロナイト、ヘクトライト、バイデライト、サポナイト、テニオライト等のスメクタイト系やバーミキュライト、カオリナイト、ハロイサイト、雲母系イモゴライト、アロフェン等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0013】また、電子移動を伴うトポクティックな還元反応生成物とは、R. ScholhornがAngew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 983-1003 (1980)で定義しているように、ホスト化合物が電子を得て還元され、電荷のバランスを取るためにゲストカチオンがホスト化合物中の空の格子サイトに取り込まれる反応であり、しかも、反応前後でホスト化合物の構造および組成が何ら変化しない反応であり、一般式(2)



タン、二セレン化ジルコニウム、二セレン化ハフニウム、二セレン化バナジウム、二セレン化ニオブ、二セレン化タンタル、二セレン化クロム、二セレン化モリブデン、二セレン化タングステン、二セレン化レニウム、二セレン化白金、二セレン化スズ、二セレン化鉛、ニテル化チタン、ニテル化ジルコニウム、ニテル化ハフニウム、ニテル化バナジウム、ニテル化ニオブ、ニテル化タンタル、ニテル化クロム、ニテル化モリブデン、ニテル化タングステン、ニテル化レニウム、ニテル化白金、ニテル化スズ、ニテル化鉛、三硫化リンマグネシウム、三硫化リンカルシウム、三硫化リンバナジウム、三硫化リンマンガン、三硫化リン鉄、三硫化リンコバルト、三硫化リンニッケル、三硫化リンパラジウム、三硫化リン亜鉛、三硫化リンカドミウム、三硫化リン水銀、三硫化リンスズ、三セレン化リンマグネシウム、三セレン化リンカルシウム、三セレン化リンバナジウム、三セレン化リンマンガン、三セレン化リン鉄、三セレン化リンコバルト、三セレン化リンニッケル、三セレン化リンパラジウム、三セレン化リン亜鉛、三セレン化リンカドミウム、三セレン化リン水銀、

【0022】一般式(1)で表される化合物として具体的に、 $[\{2, 6-i-PrC_6H_3N=C(Me)-C(Me)=NC_6H_3Pr-i-2, 6\}Pd(OEt_2)Me][SbF_6]$ 、 $[\{2, 6-i-PrC_6H_3N=C(Me)-C(Me)=NC_6H_3Pr-i-2, 6\}Pd(OEt_2)Me][ClO_4]$ 、 $[\{2, 6-i-PrC_6H_3N=C(Me)-C(Me)=NC_6H_3Pr-i-2, 6\}PdO(OEt_2)Me][SO_4]$ 、 $[\{2, 6-i-PrC_6H_3N=C(Me)-C(Me)=NC_6H_3Pr-i-2, 6\}Pd(OCMe_2)Me][SbF_6]$ 、 $[\{2, 6-i-PrC_6H_3N=C(Me)-C(Me)=NC_6H_3Pr-i-2, 6\}Pd(OCMe_2)Me][ClO_4]$ 、 $[\{2, 6-i-PrC_6H_3N=C(Me)-C(Me)=NC_6H_3Pr-i-2, 6\}Pd(OCMe_2)Me][SO_4]$ 、 $[\{2, 6-i-PrC_6H_3N=C(Me)-C(Me)=NC_6H_3Pr-i-2, 6\}Pd\{OC(OMe)Et\}Me][SbF_6]$ 、 $[\{2, 6-i-PrC_6H_3N=C(Me)-C(Me)=NC_6H_3Pr-i-2, 6\}Pd\{OC(OMe)Et\}Me][ClO_4]$ 、 $[\{2, 6-i-PrC_6H_3N=C(Me)-C(Me)=NC_6H_3Pr-i-2, 6\}Pd\{OC(OMe)Et\}Me][SO_4]$ 、 $[\{2, 6-i-PrC_6H_3N=C(Me)-C(Me)=NC_6H_3Pr-i-2, 6\}Pd(OEt_2)Br][SbF_6]$ 、 $[\{2, 6-i-PrC_6H_3N=C(Me)-C(Me)=NC_6H_3Pr-i-2, 6\}Pd(OEt_2)Br][ClO_4]$ 、 $[\{2, 6-i-PrC_6H_3N=C(Me)-C(Me)=NC_6H_3Pr-i-2, 6\}PdO(OEt_2)Br][SO_4]$ 、 $[\{2, 6-i-PrC_6H_3N=C(Me)-C(Me)=NC_6H_3Pr-i-2, 6\}Pd(OCMe_2)Br][SbF_6]$ 、 $[\{2, 6-i-PrC_6H_3N=C(Me)-C(Me)=NC_6H_3Pr-i-2, 6\}Pd(OCMe_2)Br][ClO_4]$ 、 $[\{2, 6-i-PrC_6H_3N=C(Me)-C(Me)=NC_6H_3Pr-i-2, 6\}$

(OEt₂)Br][SbF₆], [{2, 6-i-PrC₆H₃N=C(1, 8-Naphtyl)C=NC₆H₃Pr-i-2, 6} Ni(OEt₂)Br][ClO₄], [{2, 6-i-PrC₆H₃N=C(1, 8-Naphtyl)C=NC₆H₃Pr-i-2, 6} Ni(OEt₂)Br][SO₄], [{2, 6-i-PrC₆H₃N=C(1, 8-Naphtyl)C=NC₆H₃Pr-i-2, 6} Ni(OCMe₂)Br][SbF₆], [{2, 6-i-PrC₆H₃N=C(1, 8-Naphtyl)C=NC₆H₃Pr-i-2, 6} Ni(OCMe₂)Br][ClO₄], [{2, 6-i-PrC₆H₃N=C(1, 8-Naphtyl)C=NC₆H₃Pr-i-2, 6} Ni(OCMe₂)Br][SO₄], [{2, 6-i-PrC₆H₃N=C(1, 8-Naphtyl)C=NC₆H₃Pr-i-2, 6} Ni{OC(OMe)Et}Br][SbF₆], [{2, 6-i-PrC₆H₃N=C(1, 8-Naphtyl)C=NC₆H₃Pr-i-2, 6} Ni{OC(OMe)Et}Br][ClO₄], [{2, 6-i-PrC₆H₃N=C(1, 8-Naphtyl)C=NC₆H₃Pr-i-2, 6} Ni{OC(OMe)Et}Br][SO₄]等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0023】本発明のイオン交換反応により、周期表8族、9族および10族から選ばれる遷移金属を含有するビスイミド化合物[b]がイオン交換性層状化合物

[a]にインターカレーションしてなる化合物[c]には活性を上げるため、必要に応じて有機アルミニウム化合物[d]を加えても良い。有機アルミニウム化合物として、具体的にはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリノルマルプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリノルマルブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリセーブチルアルミニウム、トリアミルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジセーブチルアルミニウムクロライド、ジアミルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムハライド、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、セーブチルアルミニウムジクロライド、アミルアルミニウムジクロライド等のアルキルアルミニウムジハライドが用いられるが、これらに限定されるものではない。

【0024】一般にインターカレーションとは、ホストとなる層状化合物の層間に原子、分子、イオンなどのゲスト化合物を挿入することをいい、インターカレーションされた層状化合物を層間化合物と呼ぶこともある。

【0025】イオン交換性層状化合物にゲスト化合物をインターカレーションするための手段としては、層間イ

オンへの配位、層間水への水素結合、層間イオンとのイオン交換反応などが知られているが、本発明におけるインターカレーションの方法は層間イオンとのイオン交換反応によるものである。イオン交換反応は通常極性溶媒を用いて行い、特に水を介して行われる。これは、イオン交換性層状化合物が極性溶媒中で膨潤することにより層間が広がるとともに、ゲストであるイオン性化合物も電離するため、イオン交換反応が起こりやすくなるからである。このイオン交換反応の際に用いられる溶媒は水が最も好ましいが、ビスイミド化合物[b]が水に溶解しない場合には、ビスイミド化合物[b]が溶解する極性溶媒、またはその極性溶媒と水との混合溶媒を使用する。また、混合溶媒を使用する際には水の割合が多いほど良く、好ましくは含水率30%以上、より好ましくは50%以上である。

【0026】本発明におけるイオン交換反応により、周期表8族、9族および10族から選ばれる遷移金属を含有するビスイミド化合物[b]がイオン交換性層状化合物[a]にインターカレーションしてなる化合物[c]の生成確認は、[c]のX線粉末回折(XRD)測定による(001)面の面間隔変化および元素分析によって行うが、必要に応じて固体NMR測定、XPS測定、赤外吸収スペクトル測定、紫外・可視吸収スペクトル測定を行っても良い。

【0027】本発明においては、上記触媒を用いて、溶液状態、懸濁状態または気相状態で、オレフィンを単重合または共重合することによってオレフィン重合体を製造することができる。重合温度は-100~300℃、好ましくは0~250℃であり、重合圧力は0.5~3000kgf/cm²、好ましくは1~2000kgf/cm²である。また、重合系内に分子量調節剤として水素を存在させても良い。

【0028】本発明において使用されるオレフィンとしては特に限定されないが、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテンもしくはビニルシクロアルカン等のα-オレフィン、ノルボルネンもしくはノルボルナジエン等の環状オレフィン、ブタジエンもしくは1, 4-ヘキサジエン等のジエン、およびスチレンもしくはビニルナフタレン等の芳香族ビニルを例示することができる。また、本発明において使用される極性モノマーも特に限定はなく、酢酸ビニル、アクリル酸メチル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル等のメタクリル酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、4-ビニルピリジン、4-ビニルアニリンを例示することができる。さらに、これらのオレフィンまたは極性モノマーについては各々2種類以上混合して用いることもできる。

【0029】本発明において、重合を溶液状態または懸濁状態で実施する場合、重合溶媒としては一般に用いら

れる有機溶剤であればいずれでもよく、具体的にはクロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素、プロパン、*n*-ブタン、イソブタン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-ノナン、*n*-デカン等の炭素数3~20の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭素数6~20の芳香族炭化水素等を用いることができ、またはオレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0030】

【実施例】以下実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0031】還元処理、塩類処理、ルイス塩基処理、触媒調製、重合反応および溶媒精製は全て不活性ガス雰囲気で行った。また、触媒調製および重合反応に用いた溶媒等は全て予め公知の方法で精製、乾燥、脱酸素を行ったものを用いた。触媒調製に用いた $\{2, 6-i-PrC_6H_3N=C(Me)-C(Me)=NC_6H_3Pr-i-2, 6\}Ni(Me)Cl$ は公知の方法により合成、同定したものをを用いた。

【0032】また、CHN元素分析装置は柳本社製 ヤナコCHNコーダー MT-5を、X線粉末回折装置はマックスサイエンス社製 MXP18を、 1H -NMRは日本電子製 JNMGX400を用いた。

【0033】調製例1

$\{2, 6-i-PrC_6H_3N=C(Me)-C(Me)=NC_6H_3Pr-i-2, 6\}Ni(OEt_2)Me$ $[SbF_6]$ の合成
100mlのシュレンク管に、 $\{2, 6-i-PrC_6H_3N=C(Me)-C(Me)=NC_6H_3Pr-i-2, 6\}Ni(Me)Cl$ 2.87gおよびヘキサフルオロアンチモン酸銀1.93gを採取し、ここに-78℃のジエチルエーテル70mlを加えた。-78℃で3時間攪拌した後、ゆっくりと温度を上げながらさらに一晩攪拌させた。このスラリーを濾過して、濾液を予め60mlのジエチルエーテルを入れておいた1000mlのシュレンク管に採取した。残った固形物はジエチルエーテル：塩化メチレン=2：1の混合溶媒35mlで2回、ジエチルエーテル：塩化メチレン=1：1の混合溶媒35mlで10回洗浄して、洗浄液はいずれも先の1000mlシュレンク管に回収した。回収した溶液を150mlまで濃縮した後、ヘキサンを200ml加えて、再度濾過を行った。残った固形物を乾燥させたところ、 $\{2, 6-i-PrC_6H_3N=C(Me)-C(Me)=NC_6H_3Pr-i-2, 6\}Ni(OEt_2)Me$ $[SbF_6]$ を3.35g得た。

【0034】モンモリロナイトへのインターカレーション

50mlのシュレンク管に、 $\{2, 6-i-PrC_6H_3N=C(Me)-C(Me)=NC_6H_3Pr-i-2, 6\}Ni(OEt_2)Me$ $[SbF_6]$ を161.

0mg採取し、アセトニトリル20mlを加えて均一溶液とした。この溶液に水20mlをゆっくり加え、十分に攪拌した。別の50mlシュレンク管に、乾燥モンモリロナイト(クニミネ工業社製)161.3mgを採取し、ここに先の錯体溶液を加えて一晩攪拌した。攪拌終了後、濾過し、さらに上澄み液が着色しなくなるまでアセトニトリルで洗浄してから室温減圧下で乾燥させた。回収した層間化合物をXRD測定したところ、 d_{001} 基本面間隔は20.2オングストロームであり、インターカレーション前の12.1オングストロームより8.1オングストローム増加しており、錯体がインターカレーションしていることが確認できた。さらに、CHN元素分析結果から錯体担持量を求めたところ、層間化合物100gあたり9.1mmolであった。

【0035】実施例1

エチレンの重合

21のオートクレーブに、調製例1で得られた層間化合物117.5mgと塩化メチレン400mlを入れた。このオートクレーブに、エチレンを10kg/cm²の圧力に保ちながら導入し、25℃の温度で20時間重合した。反応終了後、未反応のエチレンを除去したところ12.1gのポリマーを得た。担持錯体当たりの活性は1.13kg/mmolであった。 1H -NMRにより、このポリマーの主鎖炭素原子1000個あたりの分岐数を求めたところ74個であった。

【0036】調製例2

ヘクトライトへのインターカレーション

$\{2, 6-i-PrC_6H_3N=C(Me)-C(Me)=NC_6H_3Pr-i-2, 6\}Ni(OEt_2)Me$ $[SbF_6]$ の量を135mgに、モンモリロナイトの代わりにヘクトライト(日本シリカ社製)を182.8mg用いた以外、調製例1のモンモリロナイトへのインターカレーションと同様に操作を行い層間化合物を得た。この層間化合物の d_{001} 基本面間隔は21.0オングストロームであり、錯体担持量は層間化合物100gあたり19.7mmolであった。

【0037】実施例2

エチレンの重合

層間化合物を調製例2で得られたもの117.8mgに変更した以外は実施例1と同様にして重合を行い、22.3gのポリマーを得た。担持錯体当たりの活性は0.96kg/mmolであった。 1H -NMRにより、このポリマーの主鎖炭素原子1000個あたりの分岐数を求めたところ72個であった。

【0038】調製例3

テニオライトへのインターカレーション

$\{2, 6-i-PrC_6H_3N=C(Me)-C(Me)=NC_6H_3Pr-i-2, 6\}Ni(OEt_2)Me$ $[SbF_6]$ の量を202mgに、モンモリロナイトの代わりにテニオライト(トビー工業社製)を10

8.6mg用いた以外、調製例1のモンモリロナイトへのインターカレーションと同様に操作を行い層間化合物を得た。この層間化合物の d_{001} 基本面間隔は14.6オングストロームであり、錯体担持量は層間化合物100gあたり8.2mmolであった。

【0039】実施例3

エチレンの重合

層間化合物を調製例3で得られたもの47.3mgに変更した以外は実施例1と同様にして重合を行い、2.8gのポリマーを得た。担持錯体当たりの活性は0.72kg/mmoleであった。¹H-NMRにより、このポリマーの主鎖炭素原子1000個あたりの分岐数を求めたところ76個であった。

【0040】調製例4

サポナイトへのインターカレーション

[$\{2,6-i-PrC_6H_3N=C(Me)-C(Me)=NC_6H_3Pr-i-2,6\}Ni(OEt_2)Me\}$][SbF_6]の量を143mgに、モンモリロナイトの代わりにサポナイト(クニミネ鉱業社製)を170.2mg用いた以外、調製例1のモンモリロナイトへのインターカレーションと同様に操作を行い層間化合物を得た。この層間化合物の d_{001} 基本面間隔は19.3オングストロームであり、錯体担持量は層間化合物100gあたり24.8mmolであった。

【0041】実施例4

エチレンの重合

層間化合物を調製例4で得られたもの105.2mgに変更した以外は実施例1と同様にして重合を行い、17.9gのポリマーを得た。担持錯体当たりの活性は0.79kg/mmoleであった。¹H-NMRにより、このポリマーの主鎖炭素原子1000個あたりの分岐数を求めたところ77個であった。

【0042】調製例5

膨潤性雲母へのインターカレーション

[$\{2,6-i-PrC_6H_3N=C(Me)-C(Me)=NC_6H_3Pr-i-2,6\}Ni(OEt_2)Me\}$][SbF_6]の量を115.4mgに、モンモリロナイトの代わりに膨潤性雲母(コープケミカル社製)を172.4mg用いた以外、調製例1のモンモリロナイトへのインターカレーションと同様に操作を行い層間化合物を得た。この層間化合物の d_{001} 基本面間隔は18.7オングストロームであり、錯体担持量は層間化合物100gあたり26.3mmolであった。

【0043】実施例5

エチレンの重合

層間化合物を調製例5で得られたもの120.4mgに変更した以外は実施例1と同様にして重合を行い、32.6gのポリマーを得た。担持錯体当たりの活性は1.03kg/mmoleであった。¹H-NMRにより、このポリマーの主鎖炭素原子1000個あたりの分岐数を求めたところ71個であった。

【0044】比較例1

エチレンの重合

層間化合物の代わりに、[$\{2,6-i-PrC_6H_3N=C(Me)-C(Me)=NC_6H_3Pr-i-2,6\}Ni(OEt_2)Me\}$][SbF_6]を83.5mg用いた以外は実施例1と同様にして重合を行い、65.9gのポリマーを得た。活性は0.66kg/mmoleであった。¹H-NMRにより、このポリマーの主鎖炭素原子1000個あたりの分岐数を求めたところ85個であった。

【0045】

【表1】

	イオン交換性 層状化合物	錯体当たりの活性 (kg/mmole)	主鎖炭素1000個当 たりの分岐数(個)
実施例1	モンモリロナイト	1.13	74
実施例2	ヘクトライト	0.96	72
実施例3	テニオライト	0.72	76
実施例4	サポナイト	0.79	77
実施例5	膨潤性雲母	1.03	71
比較例1	—	0.66	85

【0046】調製例6

モンモリロナイトへのインターカレーション

50mlのシュレンク管に、[$\{2,6-i-PrC_6H_3N=C(Me)-C(Me)=NC_6H_3Pr-i-2,6\}Ni(OEt_2)Me\}$][SbF_6]を112.8mg採取し、アセトニトリル20mlを加えて均一溶液とした。この溶液に水20mlをゆっくり加え、十分に攪拌した。別の50mlシュレンク管に、乾燥モンモリロナイト(クニミネ工業社製)119.3mgを採取し、ここに先の錯体溶液を加えて一晩攪拌した。攪拌終

了後、濾過し、さらに上澄み液が着色しなくなるまでアセトニトリル:水=1:1の混合溶媒で洗浄してから室温減圧下で乾燥させた。回収した層間化合物をXRD測定したところ、 d_{001} 基本面間隔は24.3オングストロームであり、錯体担持量は層間化合物100gあたり42.4mmolであった。

【0047】実施例6

エチレンとアクリル酸メチルとの共重合

2lのオートクレーブに、調製例6で得られた層間化合物110.9mg、塩化メチレン400mlおよびアク

リル酸メチル3mlを入れた。このオートクレーブに、エチレンを10kg/cm²の圧力に保ちながら導入し、25℃の温度で12時間重合した。反応終了後、未反応のエチレンを除去したところ28.4gのポリマーを得た。担持錯体当たりの活性は0.60kg/mmolであった。¹H-NMRにより、このポリマーの主鎖炭素原子1000個あたりの分岐数を求めたところ69個であった。また、アクリル酸メチルの含有量は0.01mol%であった。

【0048】調製例7

ヘクトライトへのインターカレーション

[{2,6-i-PrC₆H₃N=C(Me)-C(Me)=NC₆H₃Pr-i-2,6}Ni(OEt₂)Me][SbF₆]の量を124.5mgに、モンモリロナイトの代わりにヘクトライト(日本シリカ社製)を171.2mg用いた以外、調製例6のモンモリロナイトへのインターカレーションと同様に操作を行い層間化合物を得た。この層間化合物のd₀₀₁基本面間隔は21.3オングストロームであり、錯体担持量は層間化合物100gあたり35.9mmolであった。

【0049】実施例7

エチレンとアクリル酸メチルとの共重合

層間化合物を調製例7で得られたもの82.7mgに変更した以外は実施例1と同様にして重合を行い、17.8gのポリマーを得た。担持錯体当たりの活性は0.60kg/mmolであった。¹H-NMRにより、このポリマーの主鎖炭素原子1000個あたりの分岐数を求めたところ71個であった。また、アクリル酸メチルの含有量は0.02mol%であった。

【0050】比較例2

エチレンとアクリル酸メチルとの共重合

層間化合物の代わりに、[{2,6-i-PrC₆H₃N=C(Me)-C(Me)=NC₆H₃Pr-i-2,6}Ni(OEt₂)Me][SbF₆]を44.5mg用いた以外は実施例6と同様にして重合を行い、25.0gのポリマーを得た。担持錯体当たりの活性は0.47kg/mmolであった。このポリマーの主鎖炭素原子1000個あたりの分岐数を求めたところ81個であった。また、アクリル酸メチルの含有量は0.01mol%であった。

【0051】

【表2】

	イオン交換性 層状化合物	錯体当たりの活性 (kg/mmol)	主鎖炭素 1000 個当 たりの分岐数 (個)
実施例6	モンモリロナイト	0.60	69
実施例7	ヘクトライト	0.60	71
比較例2	—	0.47	81

【0052】

【発明の効果】以上説明したように、本発明による新規な触媒を用いることにより、極性モノマーとの共重合が

可能であるにもかかわらず、活性が高く、分岐の少ないオレフィン重合体を製造することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J028 AA01A AB00A AC45A AC46A
AC47A AC48A BA00B BA01A
BB00B BB01A BC15A BC16A
BC17A CA30A EA01 EB02
EB04 EB05 EB07 EB10 EB13
EB15 EB18 EB21 EC01 EC02